



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 197 40 658 A 1**

⑤1 Int. Cl.<sup>6</sup>:  
**C 07 C 31/04**  
C 07 C 29/152  
B 01 J 19/00

⑰ Aktenzeichen: 197 40 658.0  
⑳ Anmeldetag: 16. 9. 97  
㉓ Offenlegungstag: 18. 3. 99

DE 197 40 658 A 1

⑦1 Anmelder:  
IRT-Innovative Recycling Technologie GmbH, 08412  
Werda, DE

⑦4 Vertreter:  
Brinkmann, K., Pat.-Anw., 88709 Meersburg

⑦2 Erfinder:  
Koch, Christian, 90762 Fürth, DE

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

- ⑤4 Niedertemperatur-Niederdruck-Methanolsynthese mit integrierter Heat-pipe-Kühlung
- ⑤7 Die Erfindung beschreibt ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Herstellung von Methanol aus Synthesegas bei den niedrigst möglichen Temperaturen und Druck durch Verwendung eines Heatpipe-Wärmetauschersystems zur Kühlung des Katalysators im Reaktionsbehälter und Ausnutzung der Reaktionswärme zur Vorheizung des Kreislaufgases vor Eintritt in den Katalysator.

DE 197 40 658 A 1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Synthese von Methanol aus Synthesegas in einem Isothermverfahren, welches die Reaktionswärme während der Synthese über ein Heat-Pipe-Kühlungssystem nahezu vollständig abführt.

Bekannt sind Methanolsynthesen mit  $\text{ZnO/Cr}_2\text{O}_3$ -Katalysatoren im Verhältnis von ca. 3 : 1. Diese Katalysatoren hydrieren das CO des Synthesegases mit  $\text{H}_2$  zu  $\text{CH}_2\text{O}$  und mit weiteren  $\text{H}_2$  schließlich zu  $\text{CH}_3\text{OH}$ . Dabei wird bei diesen Hydrierungsschritten eine Hydrierungswärme frei, die zu einer Erhöhung der Temperatur und damit Verschlechterung der Umsetzung führt. Das liegt daran, daß der Prozeß exotherm, d. h. unter Bildung von Wärme abläuft und der Umsatz mit steigendem Druck und niedrigerer Temperatur steigt.

Ziel der Entwicklungen des Methanolsyntheseverfahrens war es deshalb, die Temperatursteigerungen während der Synthese zu begrenzen und die Reaktionswärme in möglichst kleinen Stufen abzuführen. Die Synthese wurde in der Entwicklung in immer kleinere Umsatzschritte eingeteilt und zwischen diesen Schritten die Reaktionswärme abgeführt. So war es möglich, den Reaktionsdruck von 70 bar im Lurgi-Verfahren auf unter 60 bar im Linde-Verfahren abzusinken.

Die Gestaltung von adiabaten Umsetzungen und Zwischenkühlungen hat die Möglichkeiten der Absenkung des Reaktionsdruckes nur unvollständig gelöst. Nach wie vor erhöhte sich die Temperatur auch bei Zwischenkühlung in den Reaktionsbetten und bedingt deshalb einen erhöhten Druck gegenüber der isothermen Umsetzung. Ziel aller Entwicklungen ist es deshalb, die gesamte Reaktionswärme an möglichst allen Stellen der Reaktion vollständig abzuführen. Dieses war bisher jedoch nicht möglich.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß es tatsächlich möglich ist, ein Katalysatorbett im ganzen Volumen so zu kühlen, daß die Reaktionswärme nahezu vollständig abgeführt wird. Dazu ist der Katalysator in einem Rippenrohrbündelwärmetauscherblock homogen zu verteilen und das alle Rohre des Rippenrohrbündels auf eine konstante Temperatur zu halten. Dieses wurde nun gefunden in einem Heat-pipe-Rohrbündel, welches, wie Fig. 1 zeigt, in einem darüberliegenden Raum mit dem zu reagierenden Gas in Wärmetausch steht.

Durch das erfinderische Verfahren und die erfinderische Vorrichtung ist es nun möglich, die Reaktionswärme aus allen Bereichen der Katalysatorschüttung dadurch abzuführen, daß bereits Temperaturerhöhungen von weniger als ein Grad Celsius über das Rippensystem an das Rohr und von dort über den Heat-Pipe-Effekt in den gasdicht zum Reaktionsbehälter abgeschotteten oberen Teil des Reaktors abgeführt wird.

Die nachfolgenden zwei Ausführungsbeispiele zeigen das erfinderische Verfahren und die erfinderische Vorrichtung.

Das erfinderische Verfahren ist in Fig. 1 dargestellt. Mit 1 ist der Gaseintritt gekennzeichnet, der in den Vorwärmraum 2 einmündet. In diesem Raum befinden sich die Kondensationsteile 3 des Heat-Pipe-Wärmetauschers 4. Mit 5 ist die Temperaturregelkammer bezeichnet, die der Reaktionstemperatur des Verfahrens regelt, wobei die Heizung, beispielsweise eine Elektroheizung, mit 6 bezeichnet ist und 7 die Kühlung, beispielsweise eine Wasserkühlung, des Reaktionsgases ist.

Aus der Temperaturregelkammer 5 gelangt das Synthesegas in die Katalysatorkammer 8, in der sich der Verdampferteil 9 des Heat-pipe-Wärmetauschers 4, der mit dem Kondensationsteil eine Einheit bildet, befindet. Um den Ver-

dampferteil 9 befindet sich wärmeleitend eingebettet der Katalysator 10, der aus zylindrischen Katalysatorelementen eines Methanolsynthesekatalysators, beispielsweise einem Oxidgemisch mit einer Zusammensetzung von  $\text{ZnO/Cr}_2\text{O}_3$ -Katalysatoren im Verhältnis von ca. 3 : 1, besteht.

In der Katalysatorkammer 8 befindet sich ein Temperaturregelmessfühler 11 und der Druckmessfühler 12. Mit diesen Meßfühlern wird ein Regelsystem angesteuert, welches die Heizung und Kühlung der Temperaturregelkammer 5 und der Druckkonstanthaltung des Gaseintritts 1 regelt. Der Austritt der Katalysatorkammer 8 ist mit 13 bezeichnet.

Dem Austritt nachgeschaltet ist ein Kühler 18 mit dem Abscheider für Methanol 19. Das nicht zu Methanol umgesetzte Gas verläßt den Kühler 18 über die Leitung 15 und wird durch den Kreislaufverdichter 16 gefördert, um die in dem Kreislauf sich befindenden Druckverluste zu überwinden. Der Kreislaufverdichter 16 ist an seinem Ausgang an den Eingang 1 angeschlossen, in den auch die Frischgaszuführung 17 mündet. Von dieser Leitung abzweigend ist eine Abzweigleitung für das nicht umgesetzte off-gas 14, die Off-gas-Leitung 14.

Ein spezielles Anwendungsbeispiel zeigt das Verfahren im einzelnen. Ein Gasgemisch von 2250  $\text{m}^3$  je Stunde kommt über die Frischgaszuführung 17 mit einer Zusammensetzung von 30% CO, 65%  $\text{H}_2$  und 5%  $\text{H}_2\text{O}$ . In dem Reaktor wird von dem Gas mit einem Katalysatorvolumen von 200 l eine Methanolmenge von 600 bis 650 kg je Stunde erzeugt. Das Off-gas hat eine Zusammensetzung von 25% CO, 62,5%  $\text{H}_2$  und 12,5% Wasserdampf. Der Druck im Reaktor ist in der Katalysatorkammer 45 bar. Die Temperatur ist 240°C.

Die erfindungsgemäße Vorrichtung zeigt die nachfolgende Beschreibung. In Fig. 2 ist die erfindungsgemäße Vorrichtung dargestellt. Mit 21 ist das Eingangsdruckrohr bezeichnet. Es mündet in einen Druckbehälterraum 25, in dem die Kondensationsteile eines Heat-pipe Röhrenbündels 26 hineinragen, die beispielsweise mit Toluol gefüllt sind. Durch eine Druckleitung ist dieser Behälterteil mit einem Regelbehälter 29 verbunden, der die beiden Wärmetauscher 30 und 31 enthält.

Der Wärmetauscher 30 wird zweckmäßigerweise als Elektroheizung oder Dampfheizung und der Wärmetauscher 31 zweckmäßigerweise als luft- oder wasserdurchflossenes Rohrbündel ausgebildet. Der Regelbehälter 29 ist mit einer Rohrleitung mit dem Reaktionsbehälter 22 verbunden. Dieser bildet mit dem Druckbehälterraum 24 eine Einheit und ist von diesem durch die gasdichte Trennwand 33 abgetrennt. In dem Reaktionsbehälter 22 befinden sich die Verdampferteile des Heat-pipe-Wärmetauschers 34 und die Katalysatorfüllung 32.

Die Katalysatorfüllung 32 besteht aus zylindrischen Katalysatorelementen eines Methanolsynthesekatalysators, beispielsweise einem Oxidgemisch mit einer Zusammensetzung von  $\text{ZnO/Cr}_2\text{O}_3$ -Katalysatoren im Verhältnis von ca. 3 : 1. Die Größe des Reaktionsbehälters 22 ist, abhängig von dem gewählten Katalysator und der eingestellten Temperatur und des Druckes 0,3 bis 10 mal der gewünschten Leistung in Liter je Stunde an Methanol in Liter. In die Katalysatorfüllung ragen die Meßfühler für Druck und Temperatur.

Auf der Ausgangsseite ist der Reaktionsbehälter 22 mit einem Kondensator 35 verbunden, der ein Röhrenbündel besitzt. Am unteren Ende ist ein Methanolablaß 36 angebracht, die über ein Schwimmerschalterventil angeschlossen ist. Am oberen Ende ist die Gasleitung 37 angeschlossen, an die sich der Kreislaufverdichter 23 anschließt. Die Ausgangsleitung am anderen Ende des Kreislaufverdichters 20 besitzt einen Off-gas-Abzweig 38.

In einem besonderen Ausführungsbeispiel soll die erfin-

dungsgemäße Vorrichtung näher erläutert werden.

Für eine Produktion von 100 Liter je Stunde Methanol wird Synthesegas von 50 bar über eine ½ Zoll Druckleitung 21 in einen Behälter von 400 mm Durchmesser und 1,2 Meter Höhe in den oberen Teil 24 mit einer Höhe von 600 mm geleitet. In dem oberen Teil befinden sich 80 Heat-Pipe-Rohre, die einen Durchmesser des Kernrohres von 10 mm und einen Rippenaußendurchmesser von 30 mm haben. Die Verbindungsleitungen nach dem Reaktor haben alle ½ Zoll.

Der Regelbehälter 29 hat einen Durchmesser von 200 mm und eine Länge von 1,2 Meter. In ihm befindet sich eine geregelte Elektroheizung von 4 kW und ein Rohrbündel mit ½ Zoll Leitung von 2,5 Meter druckluftdurchflossen. Der Reaktionsbehälter 22 hat die gleichen Maße wie der Vorwärmbehälter 24. Der Kondensator 35 hat einen Durchmesser von 250 mm und 250 mm Höhe und ein druckluftdurchflossenes Rohrbündel von 4 m Länge in gewickelter Form.

Der Kreislaufgasverdichter 23 hat eine Leistung von 80 m³, also 1 m³/h bei 50 bar und die über die Leitung 20 abgegebene Kreislaufmenge ist in diesem Ausführungsbeispiel 30%, so daß über die off-gas-Leitung 38 50% der Frischgasmenge 21 wieder abgegeben wird.

#### Bezugszeichenliste

#### Bezeichnungen der Fig. 1

- 1 Gaseintritt
- 2 Vorwärmraum
- 3 Kondensationsteile
- 4 Heat-pipe-Wärmetauscher
- 5 Temperaturregelkammer
- 6 Heizung in Temperaturregelkammer
- 7 Kühlung in Temperaturregelkammer
- 8 Katalysatorkammer
- 9 Verdampferteil des Heat-pipe-Wärmetauschers
- 10 Katalysator
- 11 Temperaturmeßfühler
- 12 Druckmeßfühler
- 13 Austritt aus der Katalysatorkammer 8
- 14 Off-gas-Leitung (abgegebenes Fortgas)
- 15 Leitung zum Kreislaufverdichter
- 16 Kreislaufverdichter
- 17 Frischgaszuführung
- 18 Kühler 18 (zur Methanolausscheidung)
- 19 Abscheider für Methanol

#### Bezeichnungen der Fig. 2

- 20 Leitung des Kreislaufgases
- 21 Eingangsdruckrohr
- 22 Reaktionsbehälter
- 23 Kreislaufgasverdichter
- 24 Vorwärmbehälter
- 25 Druckbehälterraum
- 26 Kondensationsteile des Heat-pipe-Rohrbündels
- 27 Heat-pipe-Rohrbündel
- 28 Verbindungsleitungen zum Regelbehälter
- 29 Regelbehälter
- 30 Wärmetauscher (Heizteil)
- 31 Wärmetauscher (Kühlteil)
- 32 Katalysator
- 33 Trennwand im Druckbehälterraum
- 34 Verdampferteile des Heat-pipe-Wärmetauschers
- 35 Kondensator
- 36 Methanolablaß
- 37 Gasleitung

#### 38 Off-gas-Abzweig

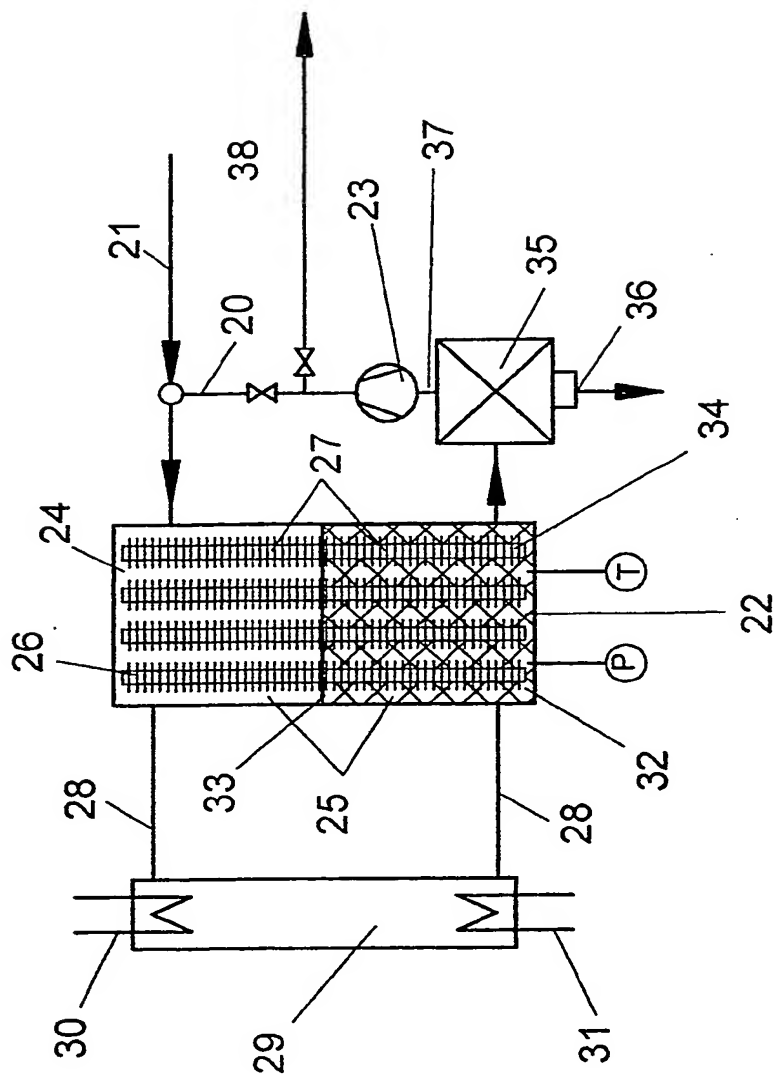
#### Patentansprüche

1. Verfahren zur Synthese von chemischen Produkten, insbesondere Methanol aus Synthesegas mit den Komponenten CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O und H<sub>2</sub>, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Reaktionswärme durch ein Heat-pipe-Wärmetauscher aus der Katalysatorschüttung des Reaktionsbehälters in einen Vorwärmbehälter zur Vorwärmung des zur Reaktion zu bringenden Gases übertragen wird, indem die Heatpipe-Elemente in dem Reaktionsbehälter und dem Vorwärmbehälter eine Einheit aus Rippenrohren bilden mit dem Kondensationsteil im Vorwärmbehälter und dem Verdampfungsteil in dem mit Katalysator gefüllten Reaktionsbehälter.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Heatpipe-Elemente Rippen auf beiden Seiten des Behälters (3 und 9) haben.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dazwischen dem Vorwärmteil und dem Reaktionsteil eine Temperaturregelkammer zwischengeschaltet ist, die die Temperaturverhältnisse in dem Reaktionsteil durch Heizung und Kühlung einregelt.
4. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens zur Synthese von Gasen unter Druck in katalytischen Verfahren dadurch gekennzeichnet, daß ein Reaktionsbehälter durch eine gasdichte Trennwand 33 in die beiden Teile Vorwärmbehälter 24 und Reaktionsbehälter 22 unterteilt ist und durch die Trennwand hindurch ein Heat-pipe-Wärmetauscher in einen Kondensationsteil 26 und einen Verdampferteil 34 geteilt ist.
5. Vorrichtung nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Druckbehälter, bestehend aus Reaktionsbehälter und Vorwärmbehälter mit gasdurchflossenen Druckleitungen mit einem Regelbehälter 29 verbunden ist, der die beiden Wärmetauscher 30 und 31 zum Heizen und Kühlen besitzt.
6. Vorrichtung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die beiden Wärmetauscher Rohrbündel sind, die mit Dampf und Druckluft durchflossen sind.

Hierzu 2 Seite(n) Zeichnungen

- Leerseite -





Figur 2